



Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad del Valle



SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ÁCIDO ALILMALÓNICO Y ACRILAMIDA: APLICACIÓN PARA LA PURIFICACIÓN DEL AGUA

José Peñaranda
Universidad del Valle

Carlos Grande
Universidad del Valle

Fabio Zuluaga
Universidad del Valle

Recibido: octubre 11, 2011

Aceptado: diciembre 14, 2011

Pág. 167-182

Resumen

En la búsqueda de soluciones a la contaminación del agua, se prepararon tres copolímeros de acrilamida (AAM) y ácido alilmalónico (AAM) mediante polimerización por emulsión inversa. El AAM se preparó mediante síntesis malónica y fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas y análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Posteriormente, los copolímeros fueron sometidos a ensayos como ayudantes de floculación y coagulación en muestras del río Meléndez, mediante pruebas de jarras.

El coagulante primario empleado en el tratamiento de agua fue el cloruro de hierro (FeCl_3). Se encontró que la dosis óptima de FeCl_3 fue de 20 ppm, obteniéndose la mayor reducción en turbiedad y materia orgánica natural. Los resultados muestran que al agregar los copolímeros sintetizados se reduce hasta un 20 y 50% la dosis de coagulante primario como ayudantes de coagulación y floculación, respectivamente.

Palabras claves: Floculación, ácido alilmalónico, coagulación.

Abstract

In the search for a solution to the problem of water contamination, three copolymers from acrylamide (AAM) and allyl malonic acid (AMA) were synthesized by inverse emulsion polymerization. Allyl malonic acid was synthesized by malonic synthesis and characterized by infrared (IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry and thermal analysis: differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA). Thereafter, the copolymers were tested as flocculation and coagulation agents, through jar tests, in samples taken from the Melendez River.

The primary coagulating agent used in the jar tests was iron (III) chloride (FeCl_3). It was found that a dose of 20 ppm of FeCl_3 led to the highest reduction in turbidity and natural organic matter. The results showed that addition of the synthesized copolymers reduced the primary coagulant dose up to 20 and 50%, as coagulation and flocculation agents, respectively.

Keywords: Flocculation, allyl malonic acid, coagulation.

1 Introducción

La cobertura de agua potable en Suramérica varía notablemente desde un 44% en Paraguay, 57% Ecuador, 92% en Uruguay y 99% en Chile [1]. En Colombia según el DANE, existen un total de 1113 municipios y en un estudio desarrollado por la Defensoría del Pueblo en el año 2005 [2], se encontró que en 959 municipios que reportan datos de calidad de agua, el 55,3% de la población urbana del país se suministra agua no apta para el consumo humano, esto representa cerca de 12 millones de habitantes. Por otra parte, el Inventario Sanitario Rural, ISR, en el período 2000-2002, cubrió 8'203.813 habitantes, aproximadamente el 67% de la población rural. El número total de localidades incluidas fue de 12.704, según el estudio solamente el 12% de la población rural dispone de agua en sus casas con tratamiento. El resto, 88% no cuentan con agua segura. Estas cifras indican que para el país es prioritario orientar esfuerzos hacia el mejoramiento de la calidad del agua de consumo humano de tal manera que se garantice la protección de la población en cuanto al suministro efectivo del servicio, mediante la utilización de tecnologías adecuadas y la asignación de recursos presupuestales.

Una de las etapas en la purificación de aguas es la eliminación de sólidos por el proceso de coagulación y floculación para lo cual se ha estado empleando agentes coagulantes inorgánicos como el cloruro férrico o el sulfato de aluminio. Los resultados de las dosis óptimas reportadas por Latorre et al.,[3] indican que en el caso del sulfato de aluminio, el menor valor de turbiedad (3 UNT) se obtiene con una dosis de 55 mg/L, mientras que el menor valor de color (1 UNT) se obtiene con dosis de 45 y 50 mg/L, y que con la dosis de 55 mg/L el valor de color residual es de 2 UPC, valor aceptable para una unidad de sedimentación; por lo tanto, 55 mg/L es el valor aceptado como la dosis óptima de sulfato de aluminio. En el caso del cloruro férrico, los resultados indican que con dosis de 20 mg/L se obtienen los menores residuales de turbiedad (2.5 UNT) y color (2 UPC).

Los polielectrolitos se han utilizado ampliamente como ayudantes de coagulación y/o floculación [4-10]. Mediante ensayos realizados en la Universidad del Valle, se encontró que la aplicación de 0.08 mg/L de un polielectrolito de acrilamida y acrilato de sodio reducían la cantidad de cloruro férrico en un 58%. [11,12]

En este trabajo se sintetizaron polielectrolitos de diferentes mezclas de dos monómeros (ácido alilmalónico --AAM—y acrilamida --AAm--) Luego, mediante pruebas de jarras, se comprobó que los polielectrolitos obtenidos funcionaron como ayudantes de coagulación y floculación en el tratamiento de aguas y se logró encontrar la cantidad de copolímero más efectiva para remover turbiedad, color real y materia orgánica.

2 Materiales y métodos

Información general

Los reactivos utilizados fueron marca Merck se usaron tal como se recibieron a no ser que se diga lo contrario.

Los espectros de Infrarrojo, IR, se tomaron en un equipo SHIMADZU FTIR-8400, utilizando el método de pastilla de bromuro de potasio (KBr). Los espectros de RMN se tomaron en un espectrómetro BRUKER 400 AVANCE II, usando D₂O como solvente y los de espectrometría de masas en un instrumento MSQC-2010 SHIMADZU

El análisis térmico se realizó en un equipo DSC 2920 modulado de TAINSTRUMENTS a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 80 mL/min desde 0 °C hasta 250 °C.

3 Pruebas de jarras

En las pruebas de jarras se evaluaron un total de 12 muestras, de las cuales 4 se utilizaron para las pruebas de ayudantes de coagulación y 4 para las de floculación, las otras 4 se utilizaron en las pruebas de la dosis óptima de cloruro férrico. Las muestras de copolímeros de AAM/AAm sintetizados utilizadas en las pruebas de jarras no fueron sometidas a ningún tratamiento previo, sino que se trabajaron tal cual se sintetizaron.

3.1 Evaluación de los copolímeros como ayudantes de floculación y coagulación

Los experimentos de coagulación y floculación se realizaron utilizando una muestra de 20 L de agua del río Meléndez, de la ciudad de Cali. La muestra se dividió en varias submuestras de 500 mL, que se almacenaron en recipientes plásticos a 10 °C. Las pruebas de jarras se llevaron a cabo utilizando siete planchas de calentamiento y agitación magnética (marca CORNING) en serie, siete vasos de precipitado de 250 mL y siete magnetos medianos. Se vertieron 200 mL del agua del río Meléndez en cada vaso seguido por una agitación rápida (360 rpm); si el mezclado rápido no se realiza efectivamente, no todos los cationes Fe⁺³ se unirían a las partículas, y como consecuencia, permanecería Fe⁺³ libre alrededor de la mezcla. Se adicionaron las diferentes dosis de coagulante primario (FeCl₃, 12-22 ppm). Durante la adición del coagulante, las muestras fueron agitadas a 360 rpm durante 45 s; se esperó un minuto y se disminuyó la agitación a 60 rpm durante 20 minutos (mezcla lenta). A esta velocidad de agitación lenta, los pequeños coágulos se aglomeran entre sí mediante choques efectivos, generando microflocs, que a su vez se unen con más microflocs, hasta formar flóculos más grandes. Finalmente, los flóculos se sedimentan debido a que el Fe⁺³ une las partículas generando un barrido, que precipita y remueve las impurezas mediante la fuerza de la gravedad, luego se dejó sedimentar durante 30 minutos. Después se tomaron alícuotas de 60 mL del sobrenadante a una altura de 3 cm por debajo del agua y se procedió a realizar los análisis de los siguientes parámetros del agua: materia orgánica natural (MON), carbono orgánico total (TOC) y turbiedad, pH.

Para determinar la dosis efectiva de cada uno de los copolímeros como ayudante de floculación se adicionaron 4.0 mL de la solución de FeCl₃ al 20% al agua del río Meléndez y 45 segundos después, se agregaron las diferentes dosis de cada copolímero así: 0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.09 y 0.1 ppm.

La prueba de jarras empleada para determinar la dosis efectiva de cada copolímero como ayudante de coagulación se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento realizado para evaluar floculación, pero esta vez se agregó primero la dosis del copolímero (las seis concentraciones arriba detalladas, para cada copolímero), seguida de la dosis óptima de FeCl_3 .

3.2 Síntesis del alilmalonato de dimetilo

En un balón de dos bocas previamente lavado y flameado, se pesaron en bolsa seca (atmósfera de argón) una cantidad de terc-butóxido de potasio (5.10 g, 45.45 mmol) y se adicionaron 120 mL de THF seco (Merck; 99 %) bajo atmósfera de argón. Posteriormente se adicionó, con una jeringa, el malonato de dimetilo (5.20 mL, 45.45 mmol) (Merck; 99 %) disuelto en 18 mL de THF seco. Esta mezcla se dejó bajo agitación magnética en atmósfera de argón durante 30 minutos. Con la ayuda de una jeringa se adicionó gota a gota el bromuro de alilo; luego se agitó durante cuatro horas a temperatura ambiente; esta reacción se monitoreó continuamente por CCD (usando una solución de 20 % acetato de etilo en hexano como fase móvil). Posteriormente se adicionó agua saturada con NaCl y se realizó la extracción con acetato de etilo (3x40 mL). La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro (ACROS; 98 %), y finalmente se destiló el solvente a presión reducida.

El compuesto se purificó y se separó mediante cromatografía de columna flash (silica gel 200-400 mesh, acetato de etilo gradiente 0-2.5 % en hexano) obteniéndose 4.5 g (75 % de rendimiento) del alilmalonato de dimetilo puro, el cual se caracterizó por espectrometría Infrarroja FT-IR y RMN ^1H , así:

IR (KBr, cm^{-1}): 3086 cm^{-1} (vibración asimétrica =CH), 2954 y 2824 cm^{-1} (vibraciones simétrica y asimétrica de CH_3 , CH_2 y CH), 1740 cm^{-1} (vibración C=O), 1637 cm^{-1} (vibración C=C monoalquilado), 1161 cm^{-1} (vibración C-O-C).

RMN ^1H (D_2O , ppm): 2.54 ppm (triplete, 2H, $J=4$ Hz, Grupo metileno $-\text{CH}_2-$), 3.37 ppm (triplete, 1H, $J=8$ Hz, Grupo metino $-\text{CH}$), esta señal permite confirmar que se tiene el compuesto monoalquilado y no el dialquilado, 3.63 ppm (singlete, 6H, 2 grupos metoxi $-\text{OCH}_3$), 4.94 y 5.04 ppm (dos dobles dobles, 2H, grupo $-\text{CH}_2$ vínico), Primer doble doblete ($J_1=11$ Hz y $J_2=12$ Hz protón cis), el segundo doble doblete ($J_1=16$ Hz y $J_2=18$ Hz protón trans), 5.63 - 5.70 (multiplete, 1H, -CH doble enlace).

3.3 Síntesis del ácido alilmalónico

El compuesto obtenido anteriormente (4 g, 30.30 mmol) se disolvió en 13.30 mL de metanol al 90 % que contenía KOH (3.128 g, 5.575 mmol) y esta mezcla se calentó a reflujo durante 40 minutos; la reacción se monitoreó mediante CCD (usando una solución de acetato de etilo al 20 % en hexano como fase móvil) observando la desaparición del compuesto monoalquilado. Posteriormente se neutralizó con HCl concentrado y se realizó la extracción con éter (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 anhidro y se destiló el solvente a presión reducida. El sólido obtenido, de color pardo, se lavó con tolueno obteniéndose finalmente 3.52 g (88 % de rendimiento) de ácido

alilmalónico (AAM) como un sólido blanco el cual se caracterizó por punto de fusión y por espectroscopia de IR, RMN ^1H y masas, así:

Punto de fusión : 109-111° C

E. M. (I. E.): Pico base (m/z)= 69, Intensidad % (100), Ión Molecular (m/z)= 144, Intensidad % (27).

IR (KBr, cm^{-1}): 3486-3215 cm^{-1} (Vibración C-O-H), 2942 y 2400 cm^{-1} (vibraciones Simétrica y Asimétrica de CH_2 y CH), 1693 cm^{-1} (Vibración Simétrica C=O), 1646 cm^{-1} (Vibración C=C monoalquilado), 918 cm^{-1} (Deformación, C-O-H), 983 y 915 cm^{-1} (Deformación fuera del plano C=C-H).

RMN ^1H (D_2O , ppm, Hz): 2.44 (triplete, 2H, J = 4 Hz, Grupo metileno $-\text{CH}_2$), 3.29 (triplete, 1H, J = 8 Hz, Grupo Metino $-\text{CH}$), 4.98 y 5.05 ppm (dos dobles dobletes, 2H, grupo $-\text{CH}_2$ vinílico), Primer doble doblete (J_1 =11 Hz y J_2 = 12 Hz protón cis), El segundo doble doblete (J_1 = 16 Hz y J_2 = 18 Hz protón trans), 5.70 - 5.80 ppm (multiplete, 1H, $-\text{CH}$ doble enlace), 12.09 ppm (Singlete, 1H, OH).

El segundo monómero, la acrilamida (AAm) se adquirió comercialmente.

3.4 Síntesis de los copolímeros de AAM y AAm

Los cuatro copolímeros de AAM y AAm se sintetizaron mediante polimerización por emulsión inversa. En un balón de 100 mL previamente secado y lavado se adicionó hexano y agua, creando dos fases dentro del balón; posteriormente se le adicionó el iniciador (0.100 g), una mezcla de Bisulfito de sodio/Persulfato de potasio ($\text{NaHSO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). La mezcla se agitó y luego se agregó el surfactante, dodecil sulfato de Sodio, (0.0500 g) y por último los respectivos monómeros de AAM (0,125 g) y AAm (0,500 g) (para el copolímero 20/80). Esta mezcla final se calienta a una temperatura de 56 °C, durante 4 h, para obtener copolímeros de AAM/AAm de alto peso molecular.

4 Resultados y discusión

4.1 Síntesis del AAM

La obtención de este compuesto se realizó por medio de dos reacciones: la primera fue la alquilación del malonato de dimetilo el cual en presencia de terc-butóxido de potasio ($\text{K}^+ \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_3$) generó el ión enolato que por un ataque nucleofílico sobre el bromuro de alilo genera el alilmalonato de dimetilo. En la reacción se obtuvo otro subproducto (Figura 1), que corresponde a la doble alquilación del éster malónico. Este subproducto sirve como un agente entrecruzante para la polimerización de hidrogeles en la liberación controlada de fármacos. La hidrólisis básica del alilmalonato de dimetilo, seguida de tratamiento con HCl produce el ácido alilmalónico. El esquema sintético se resume en la Figura 1.

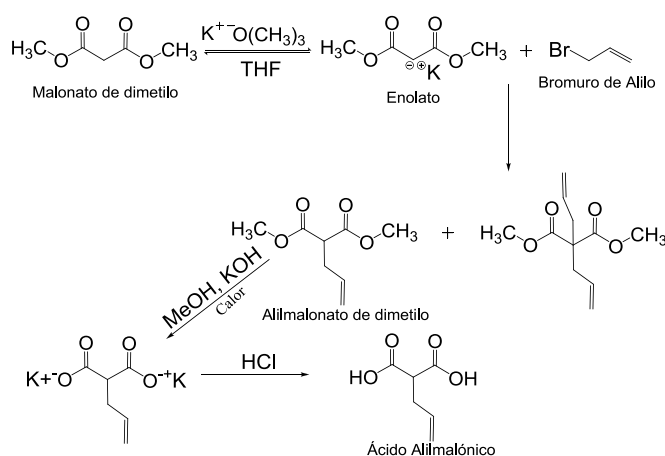


Figura 1 Esquema de la síntesis del AAM

4.2 Síntesis de copolímeros de AAM Y AAM

La técnica de polimerización en emulsión inversa utilizada para sintetizar los copolímeros es un tipo de polimerización iniciada por radicales libres, usando la pareja redox persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)/bisulfito de sodio (NaHSO_3). Este tipo de iniciadores se emplea mayormente en los sistemas acuosos y permiten realizar la reacción de polimerización a temperaturas que van desde los 0 a 50 °C, según el sistema redox que se utilice.

El radical formado a partir de la AAm, estabilizado por resonancia (a diferencia del AAM), tiene mayor tiempo de vida media por lo tanto se puede esperar que el copolímero sea rico en acrilamida si la relación estequiométrica con el AAM fuera 1/1. El copolímero se puede enriquecer con AAM incrementando la cantidad de éste. La reacción se presenta en la Figura 2.

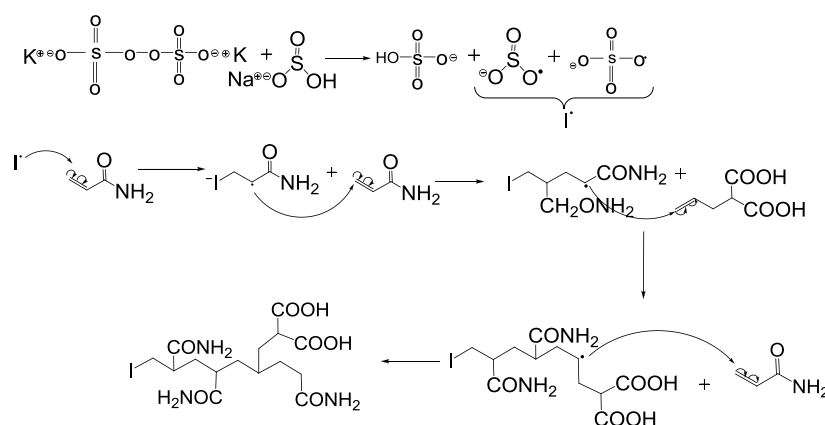


Figura 2 Copolímero aleatorio de AAM/AAm

Por otra parte, el compuesto dodecil sulfato de sodio actúa como surfactante, ayudando a estabilizar las micelas en donde ocurre la formación de las cadenas copoliméricas. Dentro de las micelas creadas hay una gran concentración de monómero, situación que favorece altos pesos moleculares los cuales fueron determinados por viscosimetría, obteniendo

una viscosidad intrínseca de 24,408 mL/g para el copolímero 80-20. La fase orgánica, hexano, se utiliza para hacer mas solubles los monómeros; el iniciador es soluble en agua, entonces mediante la agitación interacciona con la fase orgánica dando inicio a la reacción de polimerización [13]. En la tabla 1 se presentan los datos estequiométricos en la preparación de los copolímeros.

Tabla 1 Datos estequiométricos de los diferentes copolímeros

| Cantidad de AAm-AAM | Unidades AAM | Unidades AAm |
|---------------------|--------------|--------------|
| 90-10 | 10 | 90 |
| 80-20 | 20 | 80 |
| 70-30 | 30 | 70 |
| 60-40 | 40 | 60 |

4.3 Caracterización de los copolímeros

Los copolímeros se caracterizaron por de FT-IR, RMN-¹H, DSC y TGA. El análisis por IR se ilustra con el caso del copolímero 90-10

IR (KBr, cm⁻¹): 3500-3000 cm⁻¹ (Vibración O-H y NH₂), 2942 y 2720 cm⁻¹ (vibraciones Simétrica y Asimétrica de CH₂ y CH), 1695 cm⁻¹ (Vibración Simétrica C=O Ácido Alilmalónico), 1734 cm⁻¹ (Vibración C=O Acrilamida), 918 cm⁻¹ (Deformación, C-O-H), 983 y 915 cm⁻¹ (Deformación fuera del plano C=C-H).

Este y todos los demás copolímeros (80-20,70-30 y 60-40) no presentan bandas en la regiones 1646cm⁻¹ y entre 980 y 915 cm⁻¹, la primera, característica de la elongación del enlace C=C del monómero que desaparece en el polímero y la segunda debida a la deformación fuera del plano de lo protones vinílicos. Esta observación se confirma con los espectros de RMN-¹H los cuales no muestran señales en la región de 6 a 8 ppm correspondientes a los protones vinílicos.

5 Análisis térmico

El análisis térmico de los copolímeros, realizado mediante DSC, es una técnica que permite medir la variación del flujo de calor con la temperatura aplicada a la muestra que se encuentra en una atmósfera de N₂. Esta técnica permitió encontrar diferencias en el comportamiento termodinámico de los copolímeros sintetizados, cuya única diferencia es la relación molar inicial de los monómeros.

Las propiedades térmicas que se analizaron en los diferentes copolímeros fueron la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) de los copolímeros.

Tabla 2 Valores de T_g y T_m de los copolímeros de AAM y AAm medidas por DSC

| Copolímero (cantidad AAm-AAM) | Peso (mg) | T_g (°C) | T_m (°C) | Degradación (°C) |
|-------------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------------|
| 90-10 | 6.7 | 73.94 | 137.96 | 190.2 |
| 80-20 | 2.6 | 71.39 | 118.35 | 144.6 |
| 70-30 | 3.3 | 71.62 | 139.41 | 184.3 |

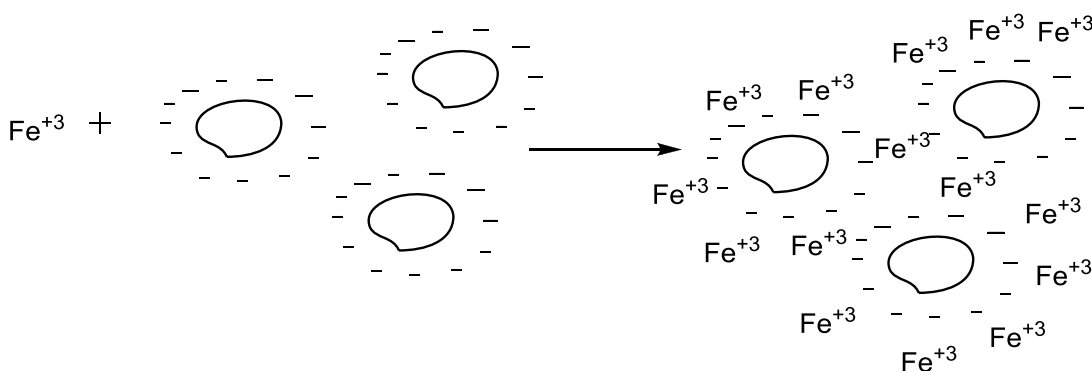
Los valores de la T_g se encuentran en la Tabla 2; estos valores disminuyen a medida que aumenta la cantidad de unidades de AAM en las cadenas poliméricas. En el copolímero 70-30 se evidencia un pequeño aumento de la temperatura debido a la disminución de la parte cristalina del copolímero. La columna 2 de la tabla 2 se refiere al peso del copolímero en mg necesario para llevar a cabo el experimento de DSC.

El AAM es un monómero que posee grupos laterales flexibles que son los responsables de la disminución en el valor de la T_g , a medida que aumentan las unidades de AAM en las cadenas poliméricas, habrán más fragmentos flexibles que harán menor el valor de T_g .

6 Análisis de tratamiento de aguas empleando la prueba de jarras

6.1 Determinación de la dosis óptima de cloruro férrico

La norma ASTM D2035-08 [14] sugiere que durante el mezclado el cloruro férrico se distribuye uniformemente entre las partículas coloidales, interaccionando con ellas mediante choques que las desestabilizan y neutralizan las cargas negativas que las rodean. El cloruro férrico se disuelve en agua, liberando iones Fe^{+3} , los cuales rodean a los coágulos, tal como se ilustra en la Figura 3

**Figura 3** Interacción de los iones Fe^{+3} con los coágulos formados

En la tabla 3 se presentan los parámetros estudiados para determinar la dosis óptima de cloruro férrico FeCl_3

Tabla 3 Parámetros estudiados para determinar la dosis óptima de FeCl_3 .

| Concentración (ppm) | Ultravioleta 256 nm | TOC | Turbiedad (NTU) | pH |
|---------------------|---------------------|------|-----------------|------|
| 12 | 0,049 | 3.11 | 1.32 | 7.08 |
| 14 | 0,056 | 3.74 | 1.13 | 6.96 |
| 16 | 0.050 | 3.40 | 4.5 | 7.06 |
| 18 | 0,060 | 3.96 | 0.72 | 6.97 |
| 20 | 0,005 | 3.16 | 0.41 | 7.05 |
| 22 | 0,008 | 3.51 | 1.18 | 7.04 |
| Cruda | 0,064 | 4.63 | 3.39 | 7.25 |

La turbiedad exhibe sus valores más bajos cuando la dosis adicionada de FeCl_3 es de 20 ppm (0.41 NTU). A esta concentración se ocupan todos los sitios activos del catión Fe^{+3} presentándose una adsorción homogénea. Esto es posible observarlo si se compara todos los vasos de la prueba de jarras entre si, el vaso con agua mas clara era el de menor turbiedad. Mientras que la turbiedad exhibe sus valores mas altos cuando la dosis adicionada es de 16 ppm (4.5 NTU), esto es debido a que el catión Fe^{+3} no alcanzó a ocupar todos los sitios activos, de las partículas libres del agente coagulante primario mas las partículas de ácidos fúlvicos y húmicos del agua del rio Meléndez. El pH de las muestras de agua deben estar en el rango entre 6,85-7,15 para que sea potable y sea recomendable para el consumo humano.

6.2 Evaluación de los copolímeros como ayudantes de floculación

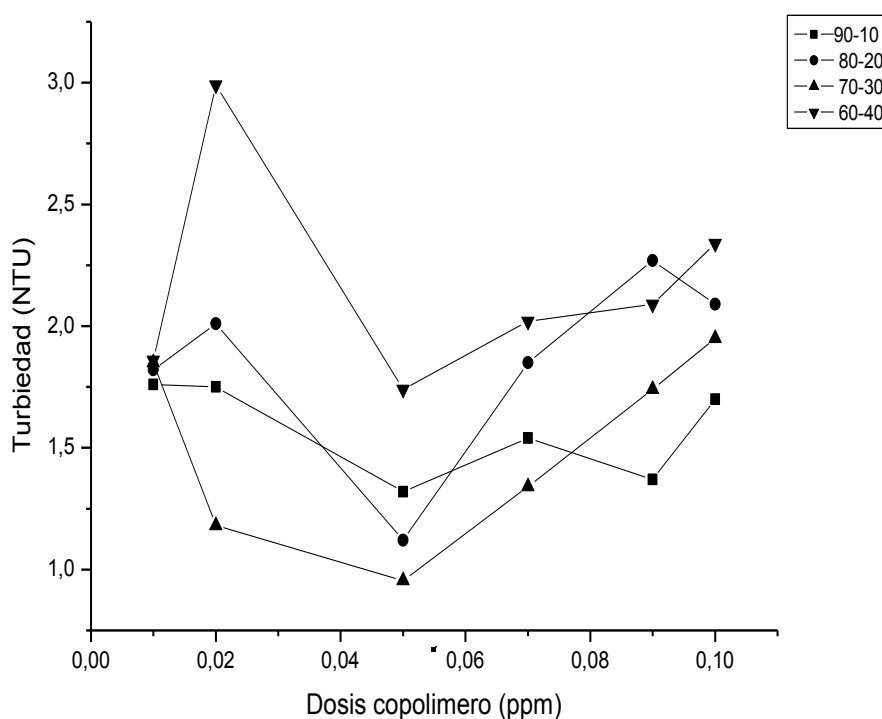
El cloruro férrico se adhiere directamente a las partículas, ya que ocupa todos los sitios de adsorción que éstas tengan disponibles, desestabilizando los coloides y formando los coágulos que a su vez interaccionan entre sí para formar microflocs, por otro lado los copolímeros refuerzan la unión entre estos microflocs, generando flóculos más grandes que en última instancia se adhieren al polímero [15].

Las pruebas de jarras en las que se evaluaron los copolímeros como ayudantes de floculación, se realizaron con una dosis fija de FeCl_3 de 20 ppm (dosis óptima) y las dosis de los copolímeros variaron desde 0,01 hasta 0,1 ppm. Los datos y los valores de los diferentes parámetros fisicoquímicos del agua después de la adición de cada copolímero y FeCl_3 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 *Parámetros estudiados para determinar la dosis óptima de FeCl_3*

| Copolimero (cantidad AAM-AAM) | Absorbancia (256nm) | TOC | Turbiedad (NTU) | pH |
|---------------------------------------|------------------------|-------|--------------------|------|
| 90-10 | 0.141 | 14.00 | 1.32 | 5.38 |
| 80-20 | 0.158 | 7.628 | 1.12 | 6.78 |
| 70-30 | 0.049 | 0,756 | 0,955 | 3.50 |
| 60-40 | 0.035 | 3.818 | 1.74 | 6.10 |
| Cruda | 0.054 | 5.826 | 3.96 | 7.05 |

La disminución de pH registrado en la tabla 4 es debida a la contaminación de la muestra con ácido clorhídrico.

**Figura 4** *Efecto de la dosis de copolímero como ayudante de floculación sobre la turbidez del agua del río Meléndez*

En la Figura 4 se observa una disminución drástica en la turbidez del agua tratada cuando se usa la dosis de 0,05 ppm de cada uno de los diferentes copolímeros. El copolímero 70-30 generó un valor de turbidez menor al de los demás copolímeros. Todos estos datos de la figura 5 se realizaron con una dosis de 0.9 ppm de coagulante primario de FeCl_3 .

En las pruebas de jarras usando los copolímeros como ayudantes de floculación se observó la formación de flóculos más grandes en el vaso que contenía la dosis de 0,05 ppm de cada copolímero.

6.3 Evaluación de los copolímeros como ayudantes de coagulación

Los copolímeros de AAM y AAm se unen mediante colisiones a las partículas cargadas negativamente durante el periodo de agitación rápida. Al adherirse a estos coloides los copolímeros neutralizan las cargas de los mismos desestabilizándolos, formando coágulos. Los coloides restantes que no reaccionaron con los copolímeros, fueron adsorbidos por el cloruro férrico, formando más coágulos, para así realizar el barrido de las partículas de agua [16]. Si los copolímeros son buenos coagulantes estos intervienen antes que el cloruro férrico FeCl_3 , y se apropian de los sitios activos de las partículas en suspensión, dejando al FeCl_3 sin adherirse y sin interactuar con todas las partículas presentes, pudiendo haber un exceso del coagulante metálico en la solución de agua tratada [17].

Las pruebas de jarras en las que se evaluaron los copolímeros como ayudantes de coagulación, se realizaron con una dosis fija de FeCl_3 de 20 ppm (dosis óptima) y las dosis de los copolímeros variaron desde 0,01 hasta 0,1 ppm. Los datos y los valores de los diferentes parámetros fisicoquímicos del agua después de la adición de cada copolímero y FeCl_3 se muestran en la tabla 5.

Tabla 5 *Parámetros evaluados en agua del río Meléndez tratada con 0,09 ppm de los copolímeros como ayudante de coagulación y la reducción de las diferentes dosis del coagulante primario*

| Copolimero (cantidad AAm-AAM) | Concentración Óptima (ppm) | Ultravioleta A=256nm | TOC | Turbiedad (NTU) | pH |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------|-----------------|------|
| 90-10 | 0.09 | 0.152 | 2.434 | 1.85 | 6.93 |
| 80-20 | 0.09 | 0.216 | 4.693 | 1.77 | 6.87 |
| 70-30 | 0.09 | 0.163 | 4.498 | 1.82 | 3.64 |
| 60-40 | 0.09 | 0.039 | 4.560 | 0.603 | 6.72 |
| Cruda | ----- | 0.057 | 4.594 | 1.65 | 7.40 |

La Figura 5 muestra el comportamiento de la turbidez de la muestra del agua del río Meléndez, después de ser tratada con FeCl_3 y con los polímeros como ayudantes de coagulación. Se utiliza la dosis de 0.09 ppm de los copolímeros porque se comprobó que es la que mejor funciona en cuanto a la purificación con la dosis de 20 ppm de FeCl_3 .

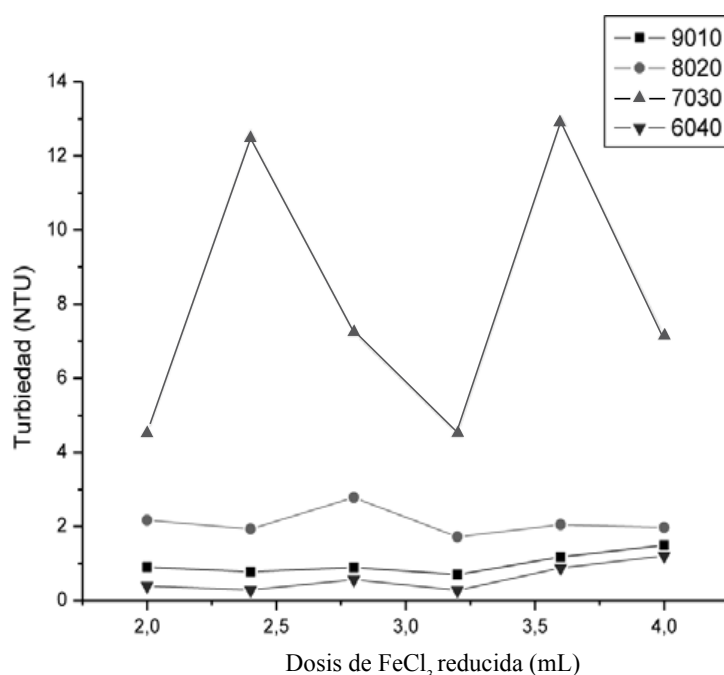


Figura 5 Efecto de la reducción de la dosis óptima de FeCl_3 y la dosis óptima de copolímero como ayudante de coagulación sobre el agua del río Meléndez.

Cuando los copolímeros son utilizados como ayudantes de coagulación, estos actúan mediante la adsorción sobre las partículas coloidales en el agua cruda, en el caso de los copolímeros de AAm y AAM, esta adsorción se puede realizar sobre las superficies que permitan la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos amida de la AAm del copolímero, por esta razón, cuanto más unidades de AAm tenga el copolímero, este actuará mejor como ayudante de coagulación [18,19].

6.4 Análisis de la reducción de la dosis óptima de coagulante primario (FeCl_3) utilizando copolímeros de AAM y AAm.

De los test de jarras anteriores se establece que la dosis óptima de copolímeros para la coagulación es de 0,09 ppm y para la floculación es de 0,05 ppm. El uso simultáneo de los copolímeros con FeCl_3 permite determinar que la dosis de FeCl_3 se reduce entre un 10-50% de su valor original. La adición de los copolímeros se realiza primero con la coagulación y después con la floculación.

Análisis de la reducción de la dosis óptima de coagulante primario (FeCl_3) utilizando copolímeros de AAM y AAm como ayudantes de coagulación.

En estas pruebas de jarras se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, la diferencia radica en que esta vez se varió la cantidad de coagulante primario y se trabajó con la dosis óptima del copolímero para todos los vasos.

La tabla 6 ilustran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados para todos los copolímeros.

Tabla 6 *Parámetros evaluados en agua del río Meléndez tratada con 0,09 ppm de los copolímeros como ayudante de coagulación y la reducción de las diferentes dosis del coagulante primario*

| Copolímero (cantidad AAM-AAm) | Volumen óptimo Reducido de FeCl ₃ (mL) | Ultravioleta A=256nm | TOC | Turbiedad (NTU) | pH |
|-------------------------------------|---|-------------------------|-------|--------------------|------|
| 90-10 | 3.2 | 0.097 | 8.483 | 0.701 | 6.54 |
| 80-20 | 3.2 | 0.192 | 6.365 | 1.72 | 6.70 |
| 70-30 | 3.2 | 0.421 | 4.885 | 4.50 | 6.04 |
| 60-40 | 3.2 | 0.076 | 7.145 | 0.276 | 6.84 |
| Cruda | ----- | 0.064 | 7.330 | 0.382 | 7.25 |

La Figura 6 nos muestran que los copolímeros de AAM y AAm pueden reducir hasta un 20 % (3.2 mL) la dosis óptima de coagulante primario; lo que los hace viables para el tratamiento de aguas residuales como agentes coagulantes

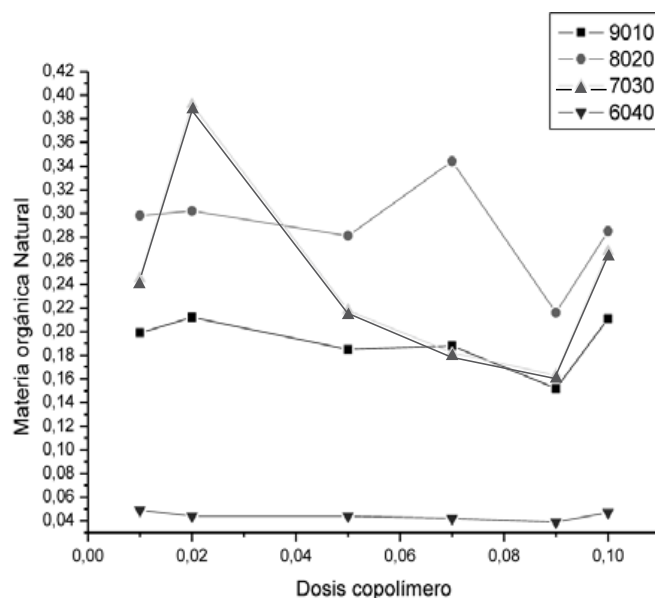


Figura 6 *Efecto de la dosis de copolímero como ayudante de coagulación sobre la materia orgánica natural del agua del río Meléndez*

6.5 Análisis de la reducción de la dosis óptima de coagulante primario (FeCl₃) utilizando copolímeros de AAM y AAm como ayudantes de floculación.

En estas pruebas de jarras se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, la diferencia radica en que esta vez se varió la cantidad de coagulante primario y se trabajó con la dosis óptima del copolímero para todos los vasos.

La **Tabla 7** ilustra los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados de todos los copolímeros.

| Copolímero (cantidad AAM-AAM) | Volumen optimo Reducido de FeCl ₃ (mL) | Ultravioleta A=256nm | TOC | Turbiedad (NTU) | pH |
|-------------------------------------|---|-------------------------|-------|-----------------|------|
| 90-10 | 2.0 | 0.050 | 5.116 | 0.549 | 7.03 |
| 80-20 | 2.0 | 0.107 | 4.379 | 1.09 | 7.15 |
| 70-30 | 2.0 | 0.101 | 4.135 | 0.867 | 6.52 |
| 60-40 | 2.0 | 0.051 | 2.109 | 0.365 | 7.00 |
| Cruda | ----- | 0.062 | 2.679 | 0.401 | 7.25 |

La Figura 7 nos muestra que los copolímeros de AAM y AAm pueden reducir hasta un 50 % (2.0 mL) la dosis óptima de coagulante primario; lo que los hace viables para el tratamiento de aguas residuales como agentes floculantes.

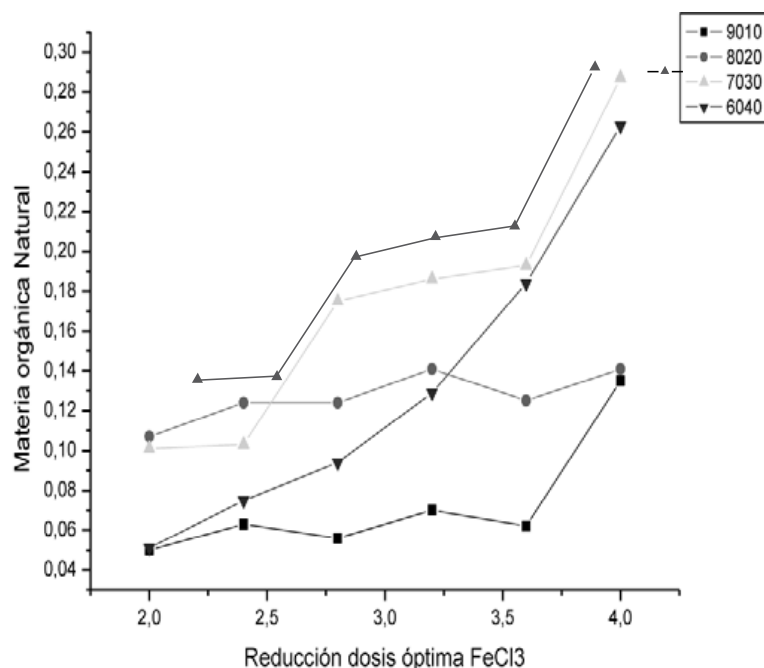


Figura 7 Efecto de la reducción de la dosis óptima de FeCl₃ y la dosis óptima de copolímero como ayudante de floculación sobre el agua del río Meléndez

7 Conclusiones

- Las muestras de agua del río Meléndez no cumplen con los parámetros establecidos exigidos por la norma técnica colombiana, a falta de procesos posteriores en la purificación de aguas.
- Se sintetizaron copolímeros de acrilamida y ácido alimalónico mediante polimerización por emulsión inversa.

- En las pruebas de jarras realizadas a las muestras de agua del río Meléndez, se comprobó que los copolímeros de ácido alilmalónico y acrilamida actúan mejor como ayudantes de floculación, dado que reducen la dosis óptima de coagulante primario hasta en un 50% sin afectar de manera considerable el resultado de coagulación.

Referencias bibliográficas

- [1] Informe del Banco Mundial, 2005.
- [2] Datos suministrados por la Defensoría del Pueblo 2005, Bogotá.
- [3] Latorre, J. Informe de Investigación, 2004, Universidad del Valle.
- [4] Grachek, V. I.; Shunkevich, A. A.; Martinovich, V. I.; Popova, O. P. Water-soluble polyelectrolytes based on polyacrylonitrile for wastewater treatment. *Russian Journal of Applied Chemistry* (2011), 84(2), 295-300. Language: English,
- [5] Kaushik, C. P.; Sharma, J. K. Role of polyelectrolyte in decolourisation of direct dye effluent. *Indian Journal of Environmental Protection* (2010), 30(9), 780-784. Language: English,
- [6] Jiang, M; Zhou, X; Zhang, Y; Lou, J. Flocculation of organic matter and aluminum in water using chitosan-inorganic coagulant. *International Conference on Energy and Environment Technology*, Guilin, China, Oct. 16-18, 2009 (2009), 2, 1486-1489. Language: English.
- [7] Samaras, K.; Zouboulis, A.; Karapantsios, T.; Kostoglou, M. A CFD-based simulation study of a large scale flocculation tank for potable water treatment. *Chemical Engineering Journal* (Amsterdam, Netherlands) (2010), 162(1), 208-216.
- [8] Mudhoo, A.; Ragen, A. K; Dookee, G. Performance of four polyelectrolytes as flocculation aids in the primary treatment of textile effluents. *International Journal of Environment and Waste Management* (2010), 5(3/4), 211-223.
- [9] Wang, Xiang; W. et.al. Synthesis of Spherical Polyelectrolyte Brushes by Photoemulsion Polymerization with Different Photoinitiators. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011), 50(6), 3564-3569
- [10] Nichols, Everett J.; Williams, Jeffrey F.; Scott, James R.; Palczewski, Christine M. Method for the removal of submicron particulates from chlorinated water by sequentially adding a cationic polymer followed by adding an anionic polymer, U.S. Pat. Appl. Publ. (2011).
- [11] Hernandez, R. S. “Síntesis de copolímeros de ácido acrílico y acrilamida y su aplicación en la purificación de aguas”, Tesis para optar al título de Químico, 2004, Universidad del Valle.
- [12] Lozano Díaz, Lisbeth Y. Síntesis de Copolímeros de Acrilamida y Acrilato de Potasio. Verificación de su Efectividad en el Tratamiento de Agua Proveniente de Efluentes. Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad del Valle-Cali. 2005

- [13] Balanta, D., Grande, C.D., Zuluaga, F., “Extracción, identificación, y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioabsorbente en el tratamiento de aguas”, Revista Iberoamericana de Polímeros, 11 (5), 297-316, 2010.
- [14] American Standard and testing methods. Coagulation-Floculation jar test of water. D2035-08 (2008)
- [15] Ho MW, Novotny E, Webber P, Daniels. The Ecologist. 1998. Volumen 28, p 15-24
- [16] Muñoz, Gustavo Adolfo. Síntesis de Copolímeros de Acrilamida y Ácido Alilma-lónico y su aplicación en la liberación controlada de fármacos. Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad del Valle-Cali. 2005
- [17] Zuluaga H.F, introducción a la química de polímeros, Guías de Clase, 2001.
- [18] Radiou, M.T, Martin, D.I, Calinescu I. And Iovu H. Preparation of Polyelectrolytes for Wastewater Treatment. Journal of Hazardous Materials. 2004
- [19] Bolto.B, Gregory J. Organic Polyelectrolytes in Water Treatments. Elsevier. 2007

Dirección de los autores

José Peñaranda

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
jose.penaranda@correounivalle.edu.co

Carlos Grande

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
cadato@gmail.com

Fabio Zuluaga

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia
hector.zuluaga@correounivalle.edu.co